

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 5 日 (05.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/066422 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/58, 2/02, 10/40  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000224  
(22) 国際出願日: 2004 年 1 月 15 日 (15.01.2004)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2003-009503 2003 年 1 月 17 日 (17.01.2003) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤本 洋行 (FUJIMOTO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6530014 兵庫県神戸市長田区御蔵通 2-13-1-108 Hyogo (JP). 木下 晃 (KINOSHITA, Akira) [JP/JP]; 〒6512116 兵庫県神戸市西区南別府 1-21-1-202 Hyogo (JP). 藤原 豊樹 (FUJIHARA, Toyoki) [JP/JP]; 〒6512114 兵庫県神戸

市西区今寺 28-7-301 Hyogo (JP). 戸出 晋吾 (TODE, Shingo) [JP/JP]; 〒6520047 兵庫県神戸市兵庫区下沢通 6-1-29-405 Hyogo (JP). 高橋 康文 (TAKAHASHI, Yasufumi) [JP/JP]; 〒6512109 兵庫県神戸市西区前開南町 2-4-2-102 Hyogo (JP). 中根 育朗 (NAKANE, Ikuro) [JP/JP]; 〒6540102 兵庫県神戸市須磨区東白川台 4-1-26 Hyogo (JP). 藤谷 伸 (FUJITANI, Shin) [JP/JP]; 〒6512109 兵庫県神戸市西区前開南町 2-12-1-604 Hyogo (JP).

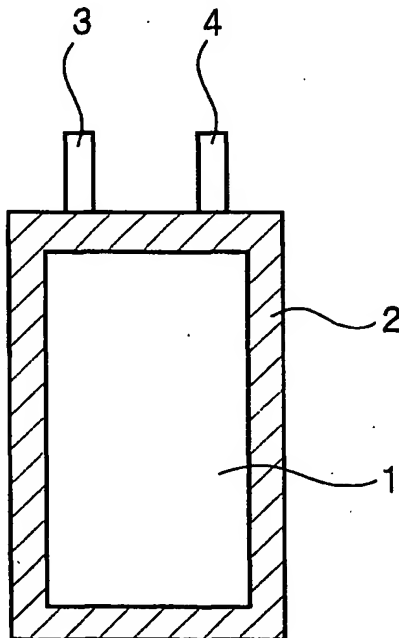
(74) 代理人: 目次 誠, 外 (METSUGI, Makoto et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町 1 丁目 6 番 5 号 西村ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte secondary battery wherein a material capable of occluding/discharging lithium is used as a negative electrode material and a lithium-transition metal composite oxide which contains Ni and Mn as the transition metal and has a lamellar structure is used as a positive electrode material is characterized in that a lithium-transition metal composite oxide having a BET specific surface area less than 3 m<sup>2</sup>/g and a pH of 11.0 or less when 5g of the lithium-transition metal composite oxide is immersed in 50 ml of purified water is used as the positive electrode active material.

(57) 要約: リチウムを吸蔵・放出することが可能な材料を負極材料として用い、Ni 及び Mn を遷移金属として含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料として用いた非水電解質二次電池において、リチウム遷移金属複合酸化物の BET 比表面積が 3 m<sup>2</sup>/g 未満であり、かつリチウム遷移金属複合酸化物 5 g を純水 50 ml に浸漬したときの pH 値が 11.0 以下であるものを正極活物質として用いることを特徴としている。

WO 2004/066422 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 非水電解質二次電池

## 5 技術分野

本発明は、非水電解質二次電池に関するものであり、詳細には正極材料として、Ni及びMnを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を用いた非水電解質二次電池に関するものである。

## 10 背景技術

近年、炭素材料、金属リチウム、またはリチウムと合金化し得る材料などを負極活物質として用い、 $\text{LiMO}_2$  (Mは遷移金属) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池が、高いエネルギー密度を有する二次電池として注目されている。

- 15 上記リチウム遷移金属複合酸化物の代表的なものとして、リチウムコバルト複合酸化物 (コバルト酸リチウム:  $\text{LiCoO}_2$ ) が挙げられる。このものは、既に非水電解質二次電池の正極活物質として実用化されている。

- しかしながら、遷移金属としてNiを含むリチウム遷移金属複合酸化物や遷移金属としてMnを含むリチウム遷移金属複合酸化物も正極活物質として検討されている。例えば、Co、Ni、及びMnの全ての遷移金属を含む材料も盛んに検討がなされている (例えば、特許2561556号公報及び特許3244314号公報並びに Journal of Power Sources 90 (2000) 176-181) 。

- 25 また、上記のCo、Ni、及びMnを含むリチウム遷移金属複合酸化物の中で、NiとMnの組成比が等しい、式  $\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-2x)}\text{O}_2$

で表される材料が、充電状態（高い酸化状態）でも特異的に高い熱的安定性を示すことが報告されている（Electrochemical and Solid-State Letters, 4(12) A200-A203 (2001)）。

また、NiとMnの組成比が実質的に等しい上記複合酸化物が、Li  
5 CoO<sub>2</sub>と同等の4V近傍の電圧を有し、かつ高い容量で優れた充放電効率を示すことが報告されている（特開2002-42813号公報）。従って、このようなCoとNiとMnを含み、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物（例えば、式Li<sub>a</sub>Mn<sub>b</sub>Ni<sub>b</sub>Co<sub>(1-2b)</sub>O<sub>2</sub>（0 ≤ a ≤ 1.2、0 < b ≤ 0.5）を正極材料として用いた電池においては、  
10 充電時の高い熱的安定性から電池の信頼性が飛躍的に向上することが期待できる。

本発明者らは、上記のCoとNiとMnを含有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質としたリチウム二次電池の特性を検討した。その結果、実際の車中での携帯電話などの使用条件として想定される  
15 0℃を超える高温下において充電状態で保存した場合、正極と電解液との反応に起因すると考えられるガスの発生が生じ、携帯電話などに用いられる電池形態では、電池の膨れが発生することを見出した。例えば、厚みの薄いアルミニウム合金缶やアルミニウムラミネートフィルムを外装体として用いた電池では、保存による電池の膨れが大きく、保存によ  
20 る電池容量の減少などの劣化が非常に大きいことがわかった。

これまで、軽量化のためにアルミニウム合金またはアルミニウムラミネートなどの厚みの薄い外装体を用いた電池において、高温保存時のガス発生による電池の膨れを抑制する方法として、電解液に用いる溶媒としてγ-ブチラクトンを50～95体積%用いることが提案されてい  
25 る（例えば、特開2000-235868号公報）。しかしながら、この場合、γ-ブチラクトンが還元側（負極側）で分解し易いため、電

池のトータル特性としては十分なものが得られていなかった。

- また、特開 2002-203552 号公報及び第 43 回電池討論会講演要旨集 122 頁～123 頁においては、Li と Ni を主成分とする複合金属酸化物を正極材料として用いた非水電解質二次電池において、電池の高温保存時における膨れを抑制するため、正極活物質として、pH 値が 10.0～11.5 のものを用いることが提案されている。しかしながら、本発明者が、Ni と Mn と Co を含み、層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物について詳細に検討した結果、このようなリチウム遷移金属複合酸化物においては、上記の pH 値の範囲であっても、充電状態での高温保存により著しく電池が膨れ、十分な改善が得られないことがわかった。

#### 発明の開示

- 本発明の目的は、Ni 及び Mn を遷移金属として含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料として用いた非水電解質二次電池において、充電状態での高温保存時におけるガスの発生を低減し、高温保存特性を向上させることができる非水電解質二次電池を提供することにある。

- 本発明は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な材料を負極材料として用い、Ni 及び Mn を遷移金属として含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料として用いた非水電解質二次電池であり、リチウム遷移金属複合酸化物の BET 比表面積が  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  未満であり、かつリチウム遷移金属複合酸化物 5 g を純水 50 ml に浸漬したときの pH 値が 11.0 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池である。

本発明に従い、リチウム遷移金属複合酸化物の BET 比表面積を  $3 \text{ m}$

2/g未満とし、かつ上記条件で測定されるpH値を11.0以下とすることにより、充電状態での高温保存時におけるガスの発生を低減することができ、高温保存特性を向上させることができる。従って、電池内圧の上昇により変形する外装体を用いた密閉型非水電解質二次電池である場合には、充電状態での高温保存時における電池の膨れを防止することができる。

また、本発明におけるリチウム遷移金属複合酸化物のBET比表面積は、さらに好ましくは $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。このような範囲とすることにより、充電状態での高温保存時におけるガス発生をさらに低減することができ、さらに高温保存特性を向上させることができる。BET比表面積の下限値は、特に限定されるものではないが、一般には $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

本発明におけるリチウム遷移金属複合酸化物のpH値は、上記のようにリチウム遷移金属複合酸化物5gを純水50mlに浸漬させた分散液のpH値である。本発明においてpH値は11.0以下である。pHの下限値としては、9以上が好ましい。従って、本発明において好ましいpH値は、9.0～11.0である。上述のように、特開2002-203552号公報においては、正極活物質のpH値が10～11.5である旨規定されている。特開2002-203552号公報の明細書の段落番号0028に記載されているように、特開2002-203552号公報におけるpH値は、正極活物質2gを100mlの純水に分散し、約10分攪拌した後に測定したろ液のpH値である。一方、本発明におけるpH値は、正極活物質5gを純水50mlに入れ、超音波処理を10分行った後にろ過し、得られたろ液についてガラス電極を用いて測定したpH値である。なお、ガラス電極として、堀場製作所製の「model D-21」を用いている。

従って、特開 2002-203552 号公報における pH 値の測定条件と、本発明における pH 値の測定条件は異なっている。これらの測定条件の違いによる pH 値の差については、後述する。

特開 2002-203552 号公報においては、正極活物質の合成時に残留する炭酸リチウムなどのアルカリ分が活物質表面に存在し、この残留した炭酸リチウムと電解液とが反応することにより、二酸化炭素や炭化水素ガスが発生して、電池が膨れる旨説明されている。また、この残留炭酸リチウムを低減する、すなわち、活物質の pH 値を 11.5 以下にすることにより、高温保存時のガスの発生が抑制できる旨説明されている。また、特開 2002-203552 号公報と同様の技術内容を開示している第 43 回電池討論会講演要旨集 122 頁～123 頁においては、残留したアルカリ分に吸収されている二酸化炭素が、高温保存時に放出されるため電池が膨れると説明されている。

特開 2002-203552 号公報において用いられている正極活物質は、具体的には、Ni と Co と Al を遷移金属として含んでいる。本発明者等は、Ni と Mn と Co を遷移金属として含むリチウム遷移金属複合酸化物について詳細に検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 特開 2002-203552 号公報に記載された pH の範囲内であっても、充電状態での高温保存により電池が膨れ、電池特性が大きく劣化する場合がある。

(2) 11.5 より高い pH を有する材料、すなわち、残留アルカリ分が多い材料であっても、放電状態であれば、高温保存後でも電池の膨れは殆ど観察されず、保存時における劣化も小さい。

(3) ほぼ同様の pH の範囲内の材料であっても、BET 比表面積によつては充電状態での高温保存における電池膨れ及び保存劣化が異なる。

上記のことから Ni と Mn と Co を含み、層状構造を有するリチウム

遷移金属複合酸化物を正極活物質に用いた非水電解質二次電池における、高温保存時のガス発生による電池膨れは、特開 2002-203552 号公報に記載されているような、残留アルカリ分と電解液との反応や、残留アルカリ分からのガス放出ではなく、充電状態における正極活物質  
5 と電解液との反応に起因すると考えられる。また、詳細は不明であるが、残留アルカリ分は充電状態の正極活物質と電解液との反応を促進する働きがあるものと考えられる。

以上のことから、本発明においては、正極活物質の BET 比表面積を  $3\text{ m}^2/\text{g}$  未満にすると共に、正極活物質の pH 値を 11.0 以下にす  
10 ることにより、正極活物質と電解液との反応面積を低減し、かつ分解反応を促進すると考えられる残留アルカリ分を低減させることにより、充電状態での正極活物質と電解液との反応が抑制されるものと考えられる。

上述のように、本件発明の pH 値の測定方法と、特開 2002-203552 号公報における pH 値の測定方法は異なるものであり、ろ液中  
15 の水酸化物イオン濃度は、本発明の方が特開 2002-203552 号公報のものより 5 倍高いと考えられる。後述する参考実験において示すように、本発明の測定方法で測定した pH 値は、特開 2002-203552 号公報の測定方法よりも約 0.7 高くなっており、ほぼ予想どおりの差になることが確認されている。

20 正極活物質の pH 値を 11.0 以下にする方法としては、(1) 正極活物質材料を合成した後水洗する方法、(2) 正極活物質材料を焼成する際の Li と遷移金属の仕込み組成を Li が少なくなるように制御する方法 (3) 焼成温度または焼成時間などの焼成条件を変えることにより未反応の Li 化合物を減らす方法などが挙げられる。

25 本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物の BET 比表面積は、 $3\text{ m}^2/\text{g}$  未満であり、さらに好ましくは  $2\text{ m}^2/\text{g}$  以下であり、さらに



好ましくは  $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$  以下である。上述のように、BET比表面積を小さくすることにより、電解液との反応面積を少なくすることができ、充電状態における正極活物質と電解液との反応を抑制することができる。

本発明におけるリチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、式  $\text{Li}_a\text{M}_{5-n-x-y-z}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (ここで、 $a$ 、 $x$ 、 $y$  及び  $z$  は、 $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $x + y + z = 1$ 、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、及び  $z \geq 0$  を満足する数である。) で表されるものであることが好ましい。また、ニッケル量とマンガン量は、実質的に等しいことがさらに好ましい。すなわち、上記式における  $x$  と  $y$  の値が実質的に等しいことがさらに好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物において、ニッケルは、容量は大きいが充電時の熱安定性が低いという性質を有しており、マンガンは、容量は小さいが充電時の熱安定性が高いという性質を有している。従って、このようなニッケルの性質とマンガンの性質を最も良好にバランスさせるため、ニッケル量とマンガン量が実質的に等しいことが好ましい。

なお、上記式における  $x$ 、 $y$  及び  $z$  のさらに好ましい範囲は、 $0.25 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.25 \leq y \leq 0.5$ 、及び  $0 \leq z \leq 0.5$  である。

保存時において発生したガスは、正極及び負極が、矩形形状の電極面を有し、非水電解質二次電池が矩形形状を有する場合に、電極間に特に滞留し易い。従って、本発明は、矩形形状の電極面をそれぞれ有する正極及び負極が収納された矩形形状を有する非水電解質二次電池に特に有用である。

矩形形状の電極面を有する正極及び負極としては、セパレータを介して対向させた正極及び負極を巻き取り扁平状にしたものや、セパレータを介して対向させた正極及び負極を電極面が矩形形状となるように折り畳んだものが挙げられる。さらに、矩形形状の正極及び負極をセパレータを介して順次積層させたものが挙げられる。

また、電池保存時の電池の膨れは、電池保存時に発生するガスによって内圧が上昇することにより生じる。従って、本発明は、電池内圧の上昇により変形する外装体を用いた密閉型の非水電解質二次電池に特に有用なものである。

- 5 内圧が上昇することにより変形する外装体としては、その少なくとも一部が、厚み0.5mm以下のアルミニウム合金またはアルミニウムラミネートフィルムから形成されているものが挙げられる。本発明におけるアルミニウムラミネートフィルムとは、アルミニウム箔の両面上にプラスチックフィルムをラミネートした積層フィルムであり、プラスチックフィルムとしては、一般に、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが用いられる。また、外装体の少なくとも一部が、厚み0.3mm以下の鉄合金から形成されているものも含まれる。このような外装体においては、電池内圧が上昇すると、これらの材料から形成されている部分において膨らむように変形する。
- 10
- 15 本発明における負極材料は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な材料であり、一般に非水電解質二次電池の負極材料として用いることができるものであれば、制限なく用いることができる。例えば、黒鉛材料、リチウム金属、リチウムと合金化し得る材料などを用いることができる。リチウムと合金化し得る材料としては、例えば、ケイ素、錫、ゲルマニウム、アルミニウムなどが挙げられる。
- 20

- 本発明の非水電解質二次電池に用いられる電解質としては、リチウム二次電池などの非水電解質二次電池に用いられる電解質を制限なく用いることができる。電解質の溶媒としては、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの
- 25

鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、上記環状カーボネートと1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。環状カーボネートと、鎖状カーボネートまたはエーテル系溶媒との混合比率（環状カーボネート／鎖状カーボネートまたはエーテル系溶媒）は、体積比で10／90～70／30であることが好ましい。

また、電解質の溶質としては、特に限定されるものではないが、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$  など及びそれらの混合物が例示される。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明に従う実施例において作製したリチウム二次電池を示す平面図である。

図2は、本発明に従う実施例1の電池を保存試験後に充電した際の負極（表面）の状態を示す図である。

図3は、本発明に従う実施例1の電池を保存試験後に充電した際の負極（裏面）の状態を示す図である。

図4は、比較例1の電池を保存試験後に充電した際の負極（表面）の状態を示す図である。

図5は、比較例1の電池を保存試験後に充電した際の負極（裏面）の状態を示す図である。

図6は、比較例1の電池の保存試験前の状態を示す図である。

図7は、比較例1の電池の保存試験後の状態を示す図である。

図8は、三電極式ビーカーセルを示す模式的断面図である。

図 9 は、比較例 1 の電池の保存試験前の正極の X R D パターンを示す図である。

図 1 0 は、比較例 1 の電池の保存試験後の正極の X R D パターンを示す図である。

5

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

10 (実施例 1)

[正極活物質の作製]

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  と、 $\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}(\text{OH})_2$  で表される共沈水酸化物を、 $\text{Li}$  と、遷移金属である  $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$  及び  $\text{Co}$  の合計とのモル比が 1 : 1 になるように石川式らいかい乳鉢にて混合した後、空気雰囲気中にて  
15  $950^\circ\text{C}$  で 20 時間熱処理した後粉砕して、平均二次粒子径が約  $5\ \mu\text{m}$  である  $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$  で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を得た。

得られたリチウム遷移金属複合酸化物を、流水中で 24 時間洗浄した後、加熱処理して乾燥し、正極活物質とした。なお、得られた活物質の  
20 B E T 比表面積は  $1.2\ \text{m}^2/\text{g}$  であった。

[pH 値の測定]

得られたリチウム遷移金属複合酸化物 5 g を 100 ml のビーカーに測り取り、これに純水 50 ml を加え、超音波処理を 10 分間行った後、ろ過してろ液を回収した。ろ液の pH 値を、ガラス電極の pH センサー  
25 (堀場製作所製、model D-21) を用いて測定した。なお、測定は 2 回行ない、その平均値を活物質の pH とした。pH 値は、10。

66であった。

〔正極の作製〕

上記のようにして得られた正極活物質に、導電剤としての炭素と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比（活物質：導電剤：結着剤）が90：5：5の比率となるように混合して、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンに添加した後混練し、正極スラリーを作製した。作製したスラリーを、集電体としてのアルミニウム箔の上に塗布した後乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けることにより正極を作製した。

10 〔負極の作製〕

増粘剤であるカルボキシメチルセルロースを水に溶かした水溶液中に、負極活物質としての人造黒鉛と、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴムとを、活物質：結着剤：増粘剤の重量比が95：3：2となるように加えた後、混練して、負極スラリーを作製した。作製したスラリーを集電体としての銅箔の上に塗布した後、乾燥し、その後圧延ローラーを用いて圧延し、集電タブを取り付けて負極を作製した。

〔電解液の作製〕

エチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とを、体積比3：7で混合した溶媒に対し、 $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットルとなるように溶解して電解液を作製した。

〔電池の作製〕

上記の正極及び負極を、セパレータを介して対向するように重ね合わせた後、これを巻き取り扁平に押し付けて電極群とした。この電極群を、アルゴン雰囲気下のグローブボックス中にて、厚み0.11mmのアルミニウムラミネートからなる外装体の袋内に挿入し、電解液を注入した後封入した。

図1は、作製したリチウム二次電池A1を示す平面図である。リチウム二次電池は、アルミニウムラミネート外装体1の周辺部をヒートシールすることによりシール部2を形成し封入されている。外装体1の上方には、正極集電タブ3及び負極集電タブ4が取り出されている。電池規格サイズとしては、厚み3.6mm×幅3.5cm×長さ6.2cmとした。なお、作製した電池の初期の厚みは3.55mmであった。

(実施例2)

正極活物質の作製において、焼成温度を850℃に変えたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池A2を作製した。なお、得られた活物質のBET比表面積は2.0m<sup>2</sup>/gであり、pH値は10.84であった。

(実施例3)

正極活物質の作製において、Li源としてLiOHを用い、焼成温度を1000℃に変え、かつ焼成時間を30時間に変えたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池A3を作製した。なお、得られた活物質のBET比表面積は0.40m<sup>2</sup>/gであり、pH値は10.61であった。

(比較例1)

正極活物質の作製において、Li源としてLiOHを用い、焼成温度を1000℃に変え、水洗処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様にして非水電解質二次電池B1を作製した。なお、得られた活物質のBET比表面積は0.60m<sup>2</sup>/gであり、pH値は11.12であった。

(比較例2)

正極活物質の作製において、Liと遷移金属の比率をモル比で1.15にし、焼成を1000℃、30時間にして、水洗処理を行わなかった

こと以外は、実施例 1 と同様にして非水電解質二次電池 B 2 を作製した。  
 なお、得られた活物質の B E T 比表面積は  $0.20 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、pH 値は 11.64 であった。

〔高温保存特性の評価〕

- 5 作製したリチウム二次電池 A 1、A 2、A 3、B 1 及び B 2 を、それぞれ室温にて 650 mA の定電流で、電圧が 4.2 V に達するまで充電し、さらに 4.2 V の定電圧で電流値が 32 mA になるまで充電した後、650 mA の定電流で、電圧が 2.75 V に達するまで放電することにより、電池の保存前放電容量 (mAh) を測定した。
- 10 次に、室温にて、650 mA の定電流で、電圧が 4.2 V に達するまで充電し、さらに 4.2 V の定電圧で電流値が 32 mA になるまで充電した後、85℃の恒温槽内で 3 時間保存した。保存後の電池を室温で 1 時間冷却した後、電池の厚みを測定した。電池の初期の厚みと比較し、増加した厚み分 (mm) を求め、高温保存後の電池膨れとして評価した。
- 15 表 1 に、各電池の正極活物質の pH 値及び B E T 比表面積値、並びに各電池の保存後の電池膨れの評価結果を示す。電池膨れ率は厚み増加分／初期の電池厚み  $\times 100$  を示している。

表 1

	電池	正極活物質の pH 値	正極活物質の B E T 値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	高温保存後の 電池膨れ (mm)	電池膨れ率 (%)
実施例 1	A 1	10.66	1.2	0.52	15
実施例 2	A 2	10.84	2.0	0.94	26
実施例 3	A 3	10.61	0.40	0.43	12
比較例 1	B 1	11.12	0.60	2.85	75
比較例 2	B 2	11.64	0.20	2.56	69

表 1 に示す結果から明らかなように、本発明に従い正極活物質の pH 値が 11.0 以下であり、かつ正極活物質の BET 比表面積値が  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  未満である実施例 1～3 の電池 A1～A3 においては、高温保存後の電池膨れが少なく、電池膨れ率が低いことがわかる。

- 5 次に、保存後の各電池を、室温にて、650 mA の定電流で、電圧が 2.75 V に達するまで放電することにより、残存容量 (mAh) を測定した。残存容量を、保存前の放電容量で割った値を残存率とした。

- 残存容量を測定した電池を、650 mA の定電流で、電圧が 4.2 V に達するまで充電し、さらに 4.2 V の定電圧で電流値が 32 mA になるまで充電した後、650 mA の定電流で、電圧が 2.75 V に達するまで放電することにより、復帰容量を測定した。復帰容量を、保存前の放電容量で割った値を復帰率とした。

以上のようにして測定した各電池の保存前の放電容量、残存容量、残存率、復帰容量、及び復帰率を、表 2 に示す。

15

表 2

	電池	正極活物質の BET 値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	保存前放電容量 (mAh)	残存容量 (mAh) (残存率)	復帰容量 (mAh) (復帰率)
実施例 1	A1	1.2	643.2	561.3 (87.3%)	578.5 (89.9%)
実施例 2	A2	2.0	630.1	538.0 (85.4%)	551.2 (87.5%)
実施例 3	A3	0.40	600.6	510.9 (85.1%)	528.6 (88.0%)
比較例 1	B1	0.60	673.0	483.8 (71.9%)	506.3 (75.2%)
比較例 2	B2	0.20	682.1	526.2 (77.1%)	551.2 (80.8%)

表 2 から明らかなように、本発明に従う実施例 1～3 の電池 A1～A



3においては、高温保存後における残存容量が高く、また復帰容量も高いことがわかる。このことから、本発明に従うことにより、高温保存特性が向上することがわかる。

また、表1及び表2から明らかなように、BET比表面積の値が1.

- 5    2 m<sup>2</sup>/g 以下である実施例1及び実施例3において、特に電池膨れ及び保存劣化が小さくなっていることがわかる。このことから、BET比表面積は、1. 2 m<sup>2</sup>/g 以下であることがさらに好ましいことがわかる。

〔保存試験後の負極の状態観察〕

- 10    実施例1の電池A1及び比較例1の電池B1について、保存試験後の負極の状態を観察した。具体的には、保存試験後に、650 mAの定電流で、電圧が4.2 Vに達するまで充電し、さらに4.2 Vの定電圧で電流値が32 mAになるまで充電した後、電池を解体し、負極を取り出して観察した。図2及び図3は、実施例1の負極を示しており、図2は
- 15    表面を、図3は裏面を示している。図4及び図5は、比較例1の負極を示しており、図4は表面を、図5は裏面を示している。

- 図2～図5の比較から明らかなように、保存試験後に大きく膨れた比較例1の電池では、充電されて金色（図では白色）に変色している部分の中に、未反応の黒色部分が多数認められている。これは、保存時に発生したガスが気泡となって電極間に滞留し、気泡に接触している電極部分の反応が阻害されたため、未反応の黒色部分が形成されたと考えられる。
- 20

これに対し、本発明に従う実施例1の電池では、充電された負極には、未反応の部分が認められず、充電反応が均一に生じていることがわかる。

- 25    以上のことから、本発明で規定されるBET比表面積及びpH値を有するリチウム遷移金属複合酸化物を用いることにより、保存時における

ガスの発生を抑制することができ、充電反応を均一化することができ、高温保存後の電池特性の劣化を抑制できることがわかる。

図6は、保存試験前の比較例1の電池を示す写真であり、図7は保存試験後の比較例1の電池を示す写真である。図6と図7の比較から明らか

5 かなように、保存試験により電池の外装体に膨れが発生していることがわかる。

#### <参考実験1.>

ここでは、厚みが0.5mmであるアルミニウム合金板（Al-Mn-Mg合金、JIS A3005、耐力14.8kgf/mm<sup>2</sup>）を用いて作製されたアルミニウム合金缶を外装体として用いてリチウム二次電池を作製し、このような外装体を用い、比較例1の正極活物質を用いた場合には、保存試験後に電池の膨れが発生することを確認した。

10

#### （参考電池1の作製）

上記のアルミニウム合金缶からなる外装体を用い、かつ正極活物質としてLiCoO<sub>2</sub>を用い、電池規格サイズを厚み6.5mm×幅3.4cm×長さ5.0cmとする以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池Y1を作製した。作製した電池の初期の厚みは6.01mmであ

15

った。

#### （参考電池2の作製）

上記のアルミニウム合金缶からなる外装体を用い、かつ正極活物質として比較例1の正極活物質を用い、電池規格サイズを厚み6.5mm×幅3.4cm×長さ5.0cmとする以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池Y2を作製した。作製した電池の初期の厚みは6.04mmであった。

20

#### 25 （高温保存後の電池膨れの評価）

作製した上記の各電池を、室温にて、950mAの定電流で、電圧が

4. 2 Vに達するまで充電し、さらに4. 2 Vの定電圧で電流値が20 mAになるまで充電した後、85℃の恒温槽内で3時間保存した。保存後の電池を室温で1時間冷却した後、電池の厚みを測定した。実施例1と同様にして高温保存後の電池膨れを評価し、評価結果を表3に示した。

5

表 3

	電池	高温保存後の電池膨れ (mm)
参考電池1	Y1	0.25(4.2%)
参考電池2	Y2	1.42(23.5%)

表3から明らかなように、比較例1の正極活物質を用いた電池Y2においては、高温保存後の電池膨れが1.42 mmであり非常に大きくなっている。このことから、厚み0.5 mmのアルミニウム合金缶を外装体  
10 体を用いた場合にも、内圧の上昇により変形することがわかる。従って、このような外装体を用いた場合において、本発明を適用することにより、高温保存時のガス発生を低減し、電池膨れを大幅に低減できるものと予想される。

#### 15 <参考実験2>

比較例1の電池における保存劣化の要因を調査するため、保存試験後の電池を解体して正極を回収し、以下の実験を行った。

##### (電極特性試験)

上記のようにして回収した正極を作用極とし、対極及び参照極にリチウム金属を用い、電解液として1モル/リットルの $\text{LiPF}_6$ を溶解したエチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)  
20 の混合溶媒(EC/EMC=3/7(体積比))を用いて、図8に示す

ような三電極式ビーカーセルを作製した。図 8 に示すように、作用極 1、対極 12 及び参照極 13 は、電解液 14 中に浸漬されている。

- 作製したセルを  $0.75 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で  $4.3 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  まで充電した後、 $0.75 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で  $2.75 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  まで放電し、正極活物質の  $1 \text{ g}$  あたりの容量 ( $\text{mAh/g}$ ) を求めた。次に、作製したセルを  $0.75 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で、 $4.3 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  まで充電した後、 $3.0 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で  $2.75 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  まで放電し、正極活物質の  $1 \text{ g}$  あたりの容量 ( $\text{mAh/g}$ ) を求めた。また、 $0.75 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度で放電した際の、平均電極電位を以下の式により求めた。なお、保存試験を行う前の正極についても同様の試験を行い、保存前後で比較した。

$$[\text{平均電極電位 (V vs. Li/Li}^+)] = [\text{放電時の重量エネルギー密度 (mWh/g)}] \div [\text{重量あたりの容量 (mAh/g)}]$$

- 15 放電電流密度  $0.75 \text{ mA/cm}^2$  の時の充放電試験結果を表 4 に、放電電流密度  $3.0 \text{ mA/cm}^2$  の時の充放電試験結果を表 5 に示す。

表 4

比較例 1 の正極	放電容量 (mAh/g)	エネルギー密度 (mWh/g)	平均電極電位 (V vs. Li/Li <sup>+</sup> )
保存試験前	158.3	602.8	3.807
保存試験後	155.6	589.3	3.787

表 5

比較例 1 の正極	放電容量 (mAh/g)	3.0mA/cm <sup>2</sup> 時放電容量と 0.75mA/cm <sup>2</sup> 時放電容量の比(%)
保存試験前	145.8	92.1
保存試験後	143.5	92.2

表 4 及び表 5 から明らかなように、保存前後での正極の電極特性はほとんど違いが認められない。このことから、高温保存によって正極活物質または正極には劣化が生じていないものと考えられる。

#### 5 (保存前後の XRD パターンの測定)

上記の保存後に回収した正極（放電状態）及び保存試験前の正極について、Cu-K $\alpha$ 線を線源として、X線回折測定を行った。測定結果を図 9 及び図 10 に示す。図 9 は、保存試験前の XRD パターンであり、図 10 は保存試験後の XRD パターンである。図 9 及び図 10 の比較から明らかなように、保存試験前後において、XRD パターンに大きな変化は認められない。従って、保存試験前後において、正極活物質の構造的な変化はないものと考えられる。

以上のことから、電池の保存時の劣化は、正極活物質の構造的な変化や電極の劣化ではなく、保存時に発生したガスが電極間に溜まることにより、充放電反応が不均一になることによるものと思われる。従って、本発明に従えば、保存時におけるガスの発生を低減することができるので、保存時の電池特性の劣化も抑制することができる。

#### < 参考実験 3 >

本発明における pH の測定方法と、特開 2002-203552 号公報における pH の測定方法の違いが、測定した pH 値に与える影響について検討した。実施例 1 及び比較例 2 の正極活物質についてそれぞれ本発明の測定法及び特開 2002-203552 号公報の測定法で pH 値

を測定し、測定結果を表 6 に示した。

なお、本発明の測定方法としては、正極活物質 5 g を純水 50 ml に入れ、10 分間超音波処理した後、ろ過し、ろ液の pH 値を測定した。

特開 2002-203552 号公報の測定法としては、正極活物質 2 g  
5 を純水 100 ml に入れ、10 分間超音波処理した後、ろ過し、ろ液の pH 値を測定した。

表 6

	本発明の測定方法 による pH 値	特許文献 5 の測定方法 による pH 値	pH 値の差
実施例 1	10.66	9.96	0.72
比較例 2	11.64	10.92	0.70

- 10 本発明の測定法と特開 2002-203552 号公報の測定法を比較すると、同一量の水に対する活物質量は、本発明の測定法において 5 倍になっている。従って、水に浸漬した際のアルカリ濃度は、本発明の測定方法の方が 5 倍高いと考えられる。従って、pH 値としては、log 5 すなわち約 0.70 高くなることが予想される。表 6 に示す実験結果
- 15 からは、このような予想どおりの pH 値が得られている。従って、本発明の測定方法による pH 値は、特開 2002-203552 号公報の測定法による pH 値よりも約 0.7 高くなるものと考えられる。

#### <参考実験 4>

- 比較例 1 及び 2 の電池について、放電状態 (650 mA、2.75 V  
20 終止電圧) で、上記と同様の保存試験を行ない、保存前後の電池膨れ、及び保存による劣化を調べた。なお、放電状態での保存であるため、保存後の残存容量の測定は行っていない。保存後、実施例 1 と同様の条件で充放電サイクルを行って、復帰容量及び復帰率を求めた。測定結果を表 7 に示す。

表 7

	電池	高温保存後の 電池膨れ (mm)	保存前放電容量 (mAh)	復帰容量 (mAh) (復帰率)
比較例 1	B 1	0.161	664.0	658.3 (99.1%)
比較例 2	B 2	0.096	695.6	690.9 (99.3%)

表 1、表 2 及び表 7 の比較から明らかなように、比較例 1 及び 2 の同  
 5 じ電池を用いても、放電状態では殆ど電池膨れ及び保存劣化が認められ  
 ない。従って、本発明の正極活物質においては、充電状態でのみ電池膨  
 れ及び保存劣化が生じることがわかる。このことから、高温保存時の  
 ガス発生及び電池膨れは、残留アルカリ分と電解液との反応や、残留ア  
 ルカリ分からのガス放出とは異なる原因で生じると考えられる。

10

#### 産業上の利用可能性

本発明に従い、特定の BET 比表面積及び pH 値を示すリチウム遷移  
 金属複合酸化物を正極材料として用いることにより、充電状態での高温  
 保存時のガスの発生を低減することができ、電池の膨れを抑制し、高温  
 15 保存による電池特性の劣化を低減することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. リチウムを吸蔵・放出することが可能な材料を負極材料として用い、Ni及びMnを遷移金属として含有し、かつ層状構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物を正極材料として用いる非水電解質二次電池において、  
5 前記リチウム遷移金属複合酸化物のBET比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、かつ前記リチウム遷移金属複合酸化物5gを純水50mlに浸漬したときのpH値が11.0以下であることを特徴とする非水電解質  
10 二次電池。
2. 非水電解質二次電池が、電池内圧の上昇により変形する外装体を用いた密閉型の非水電解質二次電池であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。
3. 前記内圧の上昇が、電池の保存時に発生するガスによって生じ  
15 ることを特徴とする請求項2に記載の非水電解質二次電池。
4. 前記外装体の少なくとも一部が、厚み0.5mm以下のアルミニウム合金またはアルミニウムラミネートフィルムから形成されていることを特徴とする請求項2または3に記載の非水電解質二次電池。
5. 前記リチウム遷移金属複合酸化物が、式 $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z$   
20  $\text{O}_2$ （ここで、 $a$ 、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、 $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $x + y + z = 1$ 、 $x > 0$ 、 $y > 0$ 、及び $z \geq 0$ を満足する数である。）で表されることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。
6. 前記リチウム遷移金属複合酸化物におけるニッケル量とマンガン量が、実質的に等しいことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項  
25 に記載の非水電解質二次電池。
7. 前記リチウム遷移金属複合酸化物のBET比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$



g 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の非水電解質二次電池。

図 1

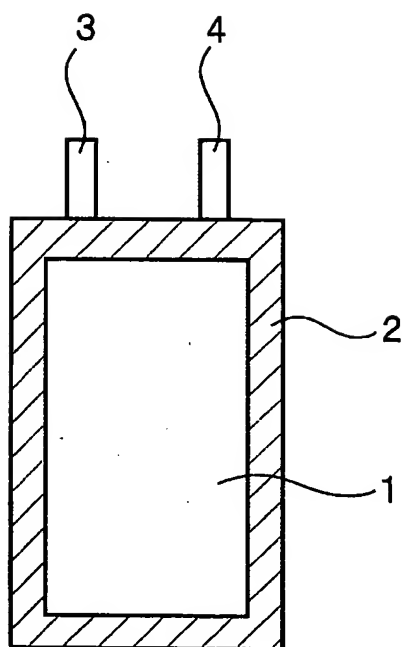


図 2

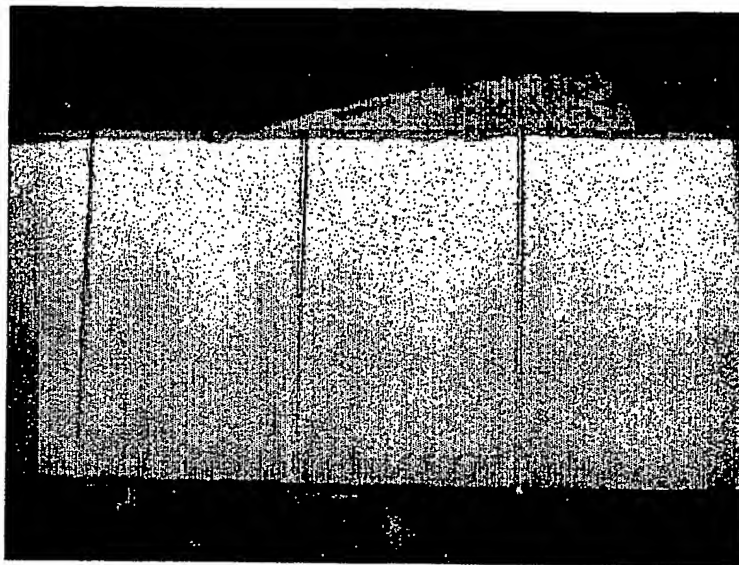


図 3

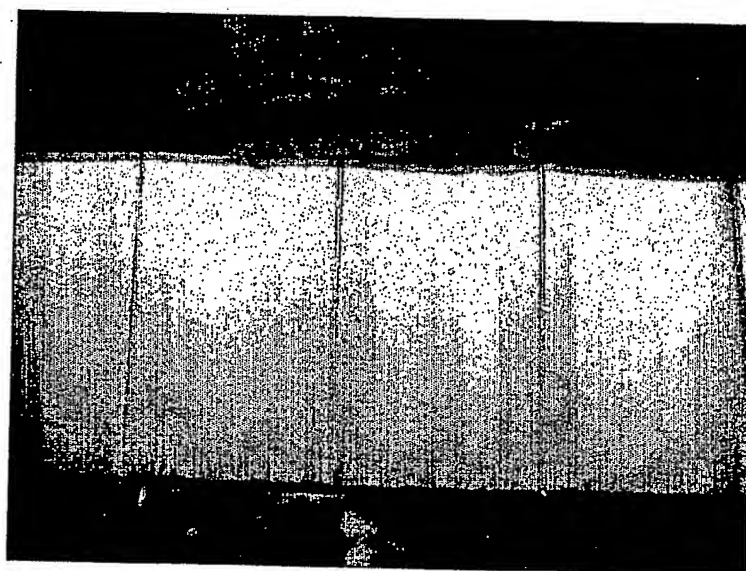


図 4



図 5

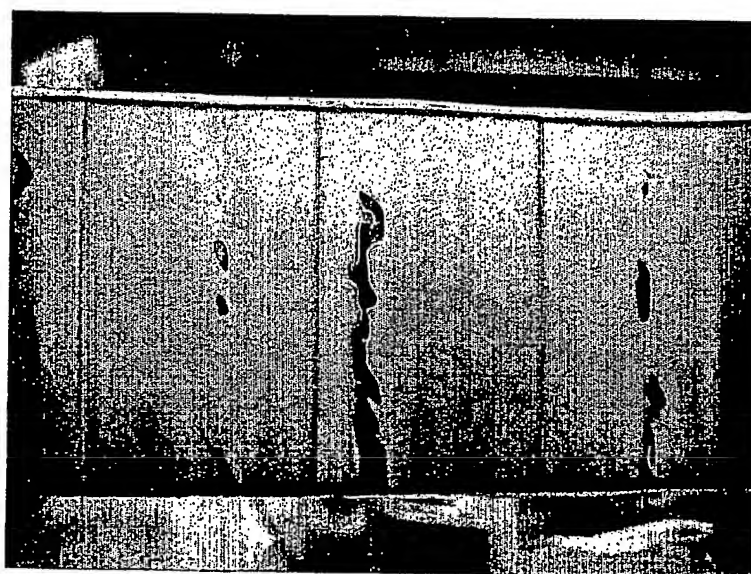


図 6

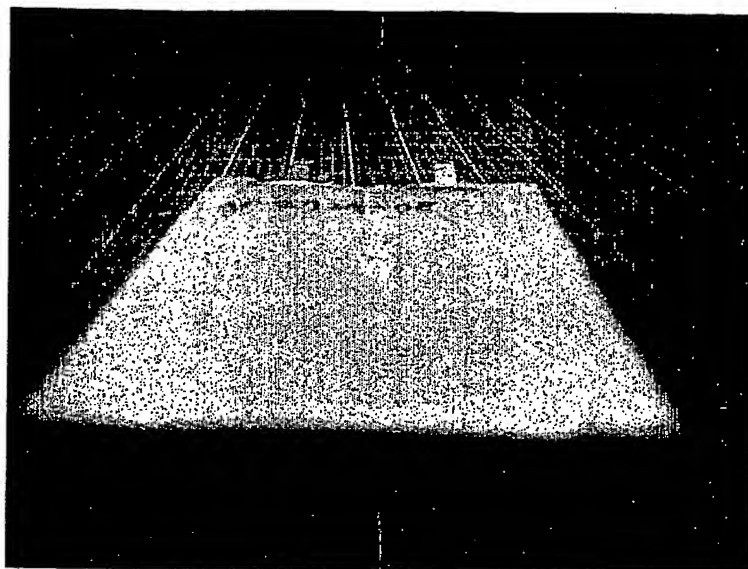


図 7

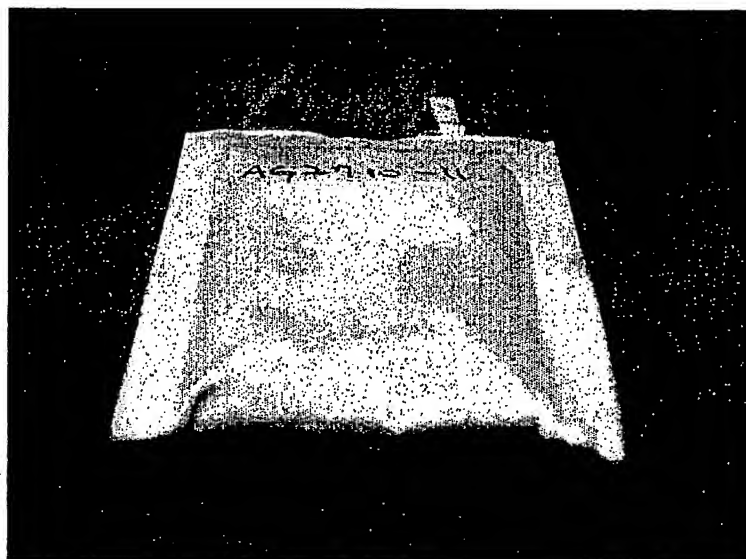


図 8

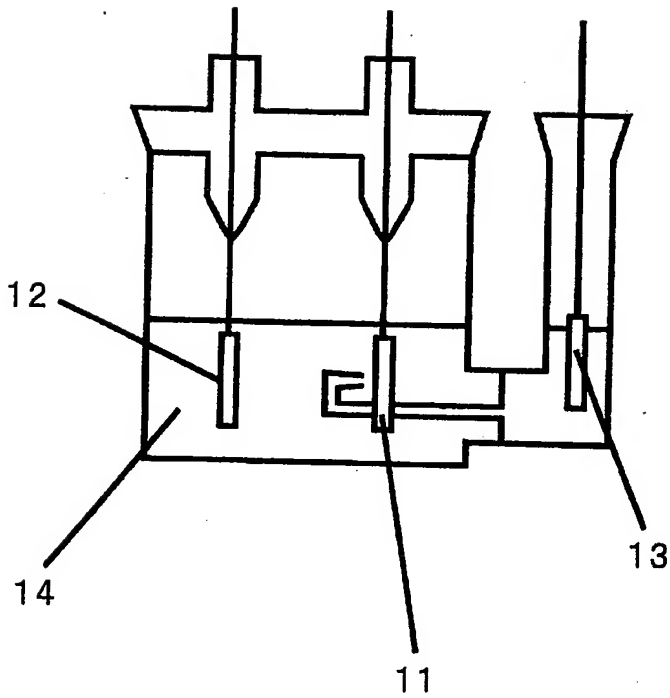


図 9

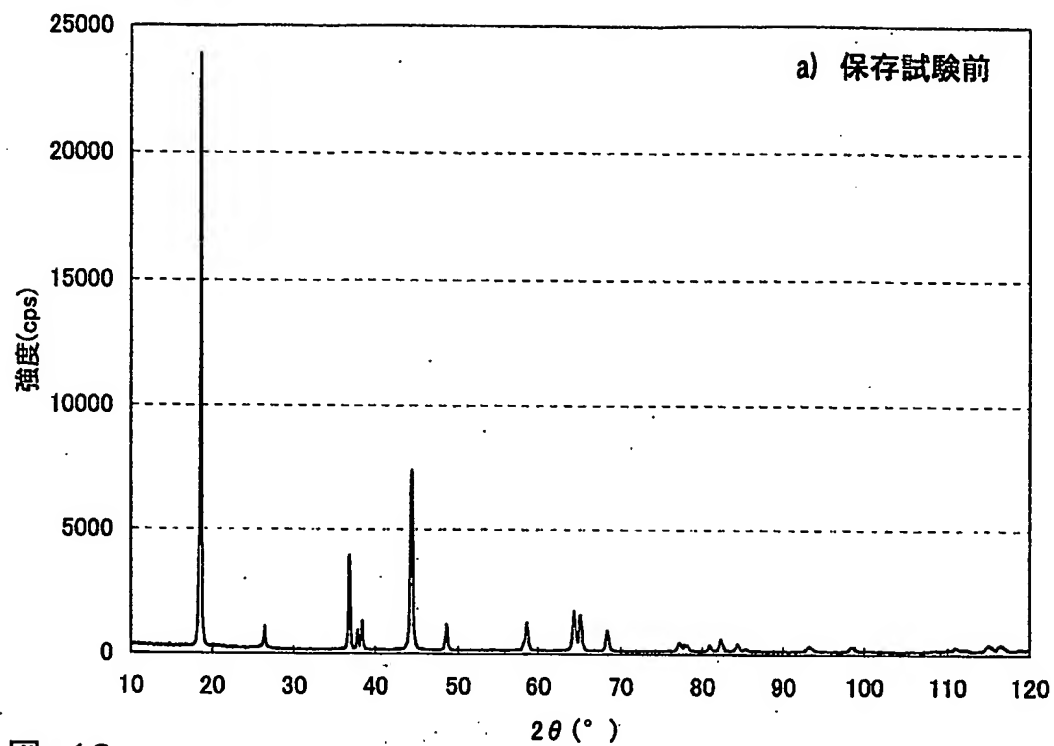
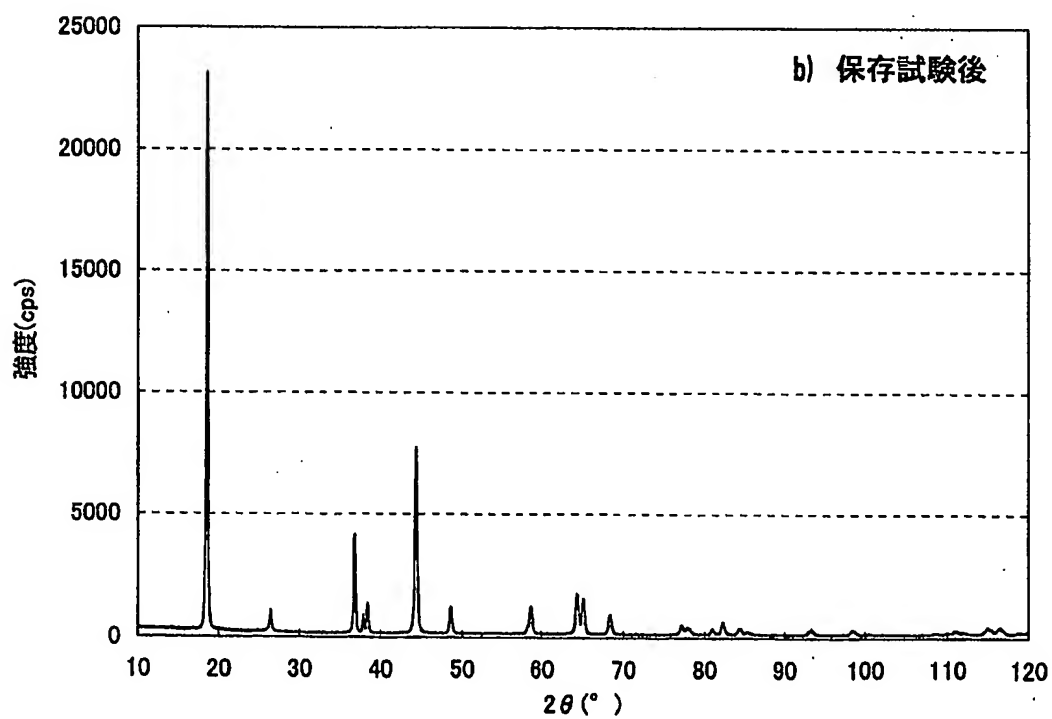


図 10



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000224

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/58, 2/02, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/00-4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-142093 A (Yuasa Corp.), 02 June, 1995 (02.06.95), Claim 1; Par. No. [0008] (Family: none)	1-7
Y	JP 2003-7298 A (Yuasa Corp.), 10 January, 2003 (10.01.03), Claim 1; Par. Nos. [0065], [0068] (Family: none)	1-7
Y	JP 2002-145623 A (Seimi Chemical Co., Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), Claims 1, 2; Par. Nos. [0035], [0036] (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 April, 2004 (12.04.04)Date of mailing of the international search report  
27 April, 2004 (27.04.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000224

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-203552 A (Toshiba Corp.), 19 July, 2002 (19.07.02), Claim 4; Par. Nos. [0084] to [0088] (Family: none)	2-4

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/58, 2/02, 10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/00-4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-142093 A(株式会社ユアサコーポレーション), 1995.06.02, 請求項1, [0008] (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2003-7298 A(株式会社ユアサコーポレーション), 2003.01.10, 請求項1, [0065], [0068] (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2002-145623 A(セイミケミカル株式会社), 2002.05.22, 請求項1, 2, [0035], [0036] (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.04.2004

国際調査報告の発送日

27.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

4 X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-203552 A(株式会社東芝), 2002. 07. 19, 請求項4, [0084]-[0088] (ファミリーなし)	2-4